



PCT/FR 00 / 0 1 6 5 1

REC'D 16 AUG 2000

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

4-#3

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 JUIL. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

R 99071

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 07620

TITRE DE L'INVENTION :

Sol d'un phosphate de cérium et/ou de lanthane, procédé de préparation et utilisation en polissage

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHODIA CHIMIE

25, quai Paul Doumer

92408 Courbevoie Cédex

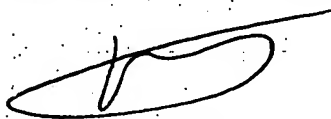
DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

BRACONNIER Jean-Jacques - 80, rue des Maraîchers - 17140 Lagord (France)

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Courbevoie, le 16 juin 1999



Philippe DUBRUC

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **16 JUIN 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9907620**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**
DATE DE DÉPÔT **16 JUIN 1999**

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

Philippe DUBRUC
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété Industrielle
25, quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale ☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent 13/02/1998 références du correspondant R 99071 téléphone 01.47.68.23.99

Établissement du rapport de recherche ☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Sol d'un phosphate de cérium et/ou de lanthane, procédé de préparation et utilisation en polissage

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN **6 4 2 0 1 4 5 2 6** code APE-NAF

Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s)

**25, quai Paul Doumer
92408 Courbevoie**

Pays

France

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

SOL D'UN PHOSPHATE DE CERIUM ET/OU DE LANTHANE. PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION EN POLISSAGE

RHODIA CHIMIE

5

La présente invention concerne un sol d'un phosphate de cérium et/ou de lanthane , un procédé de préparation d'un tel sol et l'utilisation de ce sol en polissage notamment.

Le développement de l'industrie de l'électronique nécessite l'utilisation de plus en plus importante de compositions pour le polissage de diverses pièces comme les
10 disques ou les composés diélectriques. Ces compositions se présentent sous la forme de suspensions et elles doivent répondre à un certain nombre de caractéristiques. Par exemple, elles doivent offrir un taux d'enlèvement de matière élevé qui traduit leur capacité abrasive. Elles doivent aussi présenter une défektivité la plus basse possible, on entend par défektivité le taux de rayures que présente le substrat une fois traité par la
15 composition. On peut aussi demander une certaine sélectivité de la composition vis à vis d'un métal. On comprend donc que la mise au point de ces compositions est un problème complexe.

Il existe donc un besoin pour ces compositions de polissage.

L'objet de l'invention est de fournir de telles compositions et un procédé de
20 préparation de celles-ci.

Dans ce but, le sol selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend :

- une phase aqueuse;
- des particules d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane;
- 25 - un acide autre que l'acide phosphorique dont les sels de cérium et de lanthane sont solubles dans l'eau.

Par ailleurs, l'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un sol d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane qui, selon un premier mode de réalisation, est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
30 on mélange une solution de sels d'au moins une terre rare précitée avec des ions phosphates dans un rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare supérieur à 1 avec contrôle du pH du milieu de réaction à une valeur supérieure à 2; on procède à un mûrissement du précipité ainsi obtenu si la valeur du pH du milieu de réaction est comprise entre 2 et 6; on sépare le précipité du milieu de réaction; on remet en dispersion dans l'eau ledit
35 précipité; on ajoute à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel d la t rre rare précitée et de l'acide précité dans une quantité telle que l rapport molaire final PO_4^{3-} /terre rare dans la dispersion soit égal à 1.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, le procédé de préparation d'un sol d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane, est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes : on introduit, en continu et sous agitation, une première solution de sels d'au moins une terre rare précitée, dans
 5 une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2; les ions phosphates étant présents dans une quantité telle que le rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare est supérieur à 1; on contrôle au cours de la précipitation le pH du milieu de précipitation à une valeur sensiblement constante et inférieure à 2; on sépare le précipité du milieu de réaction; on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité; on
 10 ajoute à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité dans une quantité telle que le rapport molaire final PO_4^{3-} /terre rare dans la dispersion soit égal à 1.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers
 15 exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

L'invention concerne un sol d'un phosphate de terre rare, la terre rare étant le cérium ou le lanthane et plus précisément d'un orthophosphate de formule LnPO_4 , Ln désignant la terre rare. Cet orthophosphate est hydraté et il présente une structure hexagonale. L'invention s'applique bien entendu aux phosphates mixtes de cérium et de
 20 lanthane $(\text{La,Ce})\text{PO}_4$ et le terme phosphate de terre rare sera utilisé d'une manière générale dans le reste de la description dans le sens qui vient d'être donné dans le présent paragraphe.

Pour la suite de la description, l'expression sol ou dispersion colloïdale de phosphate de terre rare désigne tout système constitué de fines particules solides de
 25 dimensions colloïdales à base de ce phosphate en suspension dans une phase liquide, ledit phosphate pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des citrates ou des ammoniums. On notera que dans de telles dispersions, le phosphate peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et
 30 sous la forme de colloïdes.

Les particules de phosphate de terre rare présentent généralement un diamètre moyen d'au plus 200nm. Ces particules sont constituées de l'agglomération de cristaux élémentaires, généralement de forme aciculaire, de 5nm à 20nm d'épaisseur environ et de longueur d quelques dizaines de nanomètres, notamment comprise entre environ
 35 25nm et environ 200nm. On précise ici que le diamètre moyen des particules ou colloïdes est mesuré par analyse granulométrique Sédigraph et que les formes et dimensions d s cristaux élémentaires sont déterminées par microscopie électronique.

Selon une caractéristique de l'invention, le sol contient en outre un acide. Cet acide est un acide autre que l'acide phosphorique. Il s'agit d'un acide choisi parmi ceux dont les sels de lanthane et de cérium sont solubles dans l'eau. Cet acide peut être notamment un acide organique. Cet acide peut plus particulièrement être choisi parmi ceux dont le pKa est d'au moins 3. On peut citer à titre d'exemples l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide propionique. L'acide peut être présent sous une forme quelconque, dissociée ou non dissociée.

Le sol de l'invention présente de préférence un pH d'au moins 4. Ce pH peut être plus particulièrement compris entre 4 et 6 et encore plus particulièrement entre 4,5 et 5,5. La valeur du pH du sol peut être fixée à des valeurs différentes en fonction du pKa de l'acide utilisé.

La concentration du sol peut varier dans de larges limites par exemple entre 0,01 et 2 moles de LnPO_4 par litre.

Le procédé de préparation du sol de l'invention va maintenant être décrit. Ce procédé peut être mis en œuvre selon deux modes de réalisation.

Le premier mode de réalisation correspond à un procédé du type mentionné dans la demande de brevet européen EP-A-498689 à la description de laquelle on pourra se rapporter.

Comme indiqué plus haut, ce premier mode comprend une première étape dans laquelle on mélange une solution de sels d'au moins une terre rare précitée avec des ions phosphates dans un rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare supérieur à 1 avec contrôle du pH du milieu de réaction à une valeur supérieure à 2.

Les sels de terres rares convenables sont notamment les sels solubles en milieu aqueux, comme par exemple les nitrates, chlorures, acétates, carboxylates, ou un mélange de ceux-ci.

Les ions phosphates destinés à réagir avec la solution des sels de terres rares peuvent être apportés par des composés purs ou en solution, comme par exemple l'acide phosphorique, les phosphates d'alcalins ou d'autres éléments métalliques donnant avec les anions associés aux terres rares un composé soluble. Les ions phosphates sont ajoutés de préférence sous forme d'une solution d'un phosphate d'ammonium qui peut être plus particulièrement le phosphate diammonique ou monoammonique.

Les ions phosphates sont présents en quantité telle que l'on ait dans le milieu de réaction un rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare supérieur à 1, et avantageusement compris entre 1,1 et 3.

Par "pH contrôlé", on entend un maintien du pH du milieu de précipitation à une certaine valeur, constante ou sensiblement constante, par addition de composés basiques ou de solutions tampons, dans le milieu. Le pH du milieu variera ainsi d'au plus

Selon une caractéristique de l'invention, le sol contient en outre un acide. Cet acide est un acide autre que l'acide phosphorique. Il s'agit d'un acide choisi parmi ceux dont les sels de lanthane et de cérium sont solubles dans l'eau. Cet acide peut être notamment un acide organique. Cet acide peut plus particulièrement être choisi parmi ceux dont le pKa est d'au moins 3. On peut citer à titre d'exemples l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide propionique. L'acide peut être présent sous une forme quelconque, dissociée ou non dissociée.

Le sol de l'invention présente de préférence un pH d'au moins 4. Ce pH peut être plus particulièrement compris entre 4 et 6 et encore plus particulièrement entre 4,5 et 5,5. La valeur du pH du sol peut être fixée à des valeurs différentes en fonction du pKa de l'acide utilisé.

La concentration du sol peut varier dans de larges limites par exemple entre 0,01 et 2 moles de LnPO_4 par litre.

Le procédé de préparation du sol de l'invention va maintenant être décrit. Ce procédé peut être mis en œuvre selon deux modes de réalisation.

Le premier mode de réalisation correspond à un procédé du type de celui décrit dans la demande de brevet européen EP-A-498689 dont l'enseignement est incorporé ici.

Comme indiqué plus haut, ce premier mode comprend une première étape dans laquelle on mélange une solution de sels d'au moins une terre rare précitée avec des ions phosphates dans un rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare supérieur à 1 avec contrôle du pH du milieu de réaction à une valeur supérieure à 2.

Les sels de terres rares convenables sont notamment les sels solubles en milieu aqueux, comme par exemple les nitrates, chlorures, acétates, carboxylates, ou un mélange de ceux-ci.

Les ions phosphates destinés à réagir avec la solution des sels de terres rares peuvent être apportés par des composés purs ou en solution, comme par exemple l'acide phosphorique, les phosphates d'alcalins ou d'autres éléments métalliques donnant avec les anions associés aux terres rares un composé soluble. Les ions phosphates sont ajoutés de préférence sous forme d'une solution d'un phosphate d'ammonium qui peut être plus particulièrement le phosphate diammonique ou monoammonique.

Les ions phosphates sont présents en quantité telle que l'on ait dans le milieu de réaction un rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare supérieur à 1, et avantageusement compris entre 1,1 et 3.

Par "pH contrôlé", on entend un maintien du pH du milieu de précipitation à une certaine valeur, constant ou sensiblement constante, par addition de composés basiques ou de solutions tampons, dans le milieu. Le pH du milieu variera ainsi d'au plus

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

| PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN | | | R.M.* | DATE DE LA CORRESPONDANCE | TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR |
|---|--------------|------------|-------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Modifiée(s) | Supprimée(s) | Ajoutée(s) | | | |
| 9 - 10 | / | / | PM | 8-9-99 | - 1 OCT. 1999 J H |
| 3 - 4 - 5 | / | / | / | 10-12-99 | 14 JAN. 2000 J H |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

0,5 unité de pH autour de la valeur de consigne fixée, et de préférence encore d'au plus 0,1 unité de pH autour de cette valeur.

Le mélange de la solution du sel de terre rare et des ions phosphates produit un précipité. Le précipité subit un mûrissement dans le milieu de précipitation, après la fin du mélange, pendant une durée qui peut varier, par exemple, entre 15min environ et 10 heures environ, et ceci quand la précipitation a été faite à un pH compris entre 2 et 6 environ. Ce mûrissement permet d'obtenir un produit qui est filtrable. Cette étape de mûrissement n'est pas nécessaire quand le pH du milieu de précipitation est supérieur à 6. Toutefois, il peut être mis en œuvre ce qui permet d'améliorer encore la filtrabilité du précipité. Le mûrissement peut être effectué à une température quelconque, par exemple comprise entre 15°C et 100°C.

Le contrôle du pH est avantageusement réalisé par addition d'un composé basique. Comme composé basique convenable, on peut citer, à titre d'exemples, les hydroxydes métalliques (NaOH, KOH, CaOH₂,....) ou l'hydroxyde d'ammonium, ou tout autre composé basique dont les espèces le constituant ne formeront aucun précipité lors de leur addition dans le milieu réactionnel, par combinaison avec une des espèces par ailleurs contenues dans ce milieu, et permettant un contrôle du pH du milieu de précipitation. Un composé basique préféré de l'invention est l'ammoniac, mis en œuvre avantageusement sous forme de solution aqueuse.

La précipitation est réalisée de préférence en milieu aqueux à une température qui n'est pas critique et qui est comprise, avantageusement, entre la température ambiante (15°C - 25°C) et 100°C. Cette précipitation a lieu sous agitation du milieu de réaction.

Le précipité obtenu peut être séparé du milieu réactionnel par tout moyen convenable, notamment par filtration. Il peut être lavé par exemple avec de l'eau pour éliminer d'éventuelles impuretés.

Le précipité est ensuite remis en dispersion dans l'eau. On ajoute enfin à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité autre que l'acide phosphorique dans une quantité telle que le rapport molaire final PO₄³⁻/terre rare dans la dispersion soit égal à 1. Cette addition se fait sous agitation et, éventuellement, à chaud. On peut effectuer un mûrissement d'une durée comprise entre 15 minutes et 1 heure.

On obtient à l'issue de cette dernière étape la dispersion ou le sol de phosphate de terre rare selon l'invention. Ce sol est stable.

Le procédé de préparation peut aussi être mis en œuvre selon un deuxième mode de réalisation qui est un mode préféré. Ce deuxième mode correspond au procédé mentionné dans la demande de brevet EP-A-581622 à la description de laquelle on pourra se rapporter.

0,5 unité de pH autour de la valeur de consigne fixée, et de préférence encore d'au plus 0,1 unité de pH autour de cette valeur.

Le mélange de la solution du sel de terre rare et des ions phosphates produit un précipité. Le précipité subit un mûrissement dans le milieu de précipitation, après la fin du mélange, pendant une durée qui peut varier, par exemple, entre 15min environ et 10 heures environ, et ceci quand la précipitation a été faite à un pH compris entre 2 et 6 environ. Ce mûrissement permet d'obtenir un produit qui est filtrable. Cette étape de mûrissement n'est pas nécessaire quand le pH du milieu de précipitation est supérieur à 6. Toutefois, il peut être mis en œuvre ce qui permet d'améliorer encore la filtrabilité du précipité. Le mûrissement peut être effectué à une température quelconque, par exemple comprise entre 15°C et 100°C.

Le contrôle du pH est avantageusement réalisé par addition d'un composé basique. Comme composé basique convenable, on peut citer, à titre d'exemples, les hydroxydes métalliques (NaOH, KOH, CaOH₂,....) ou l'hydroxyde d'ammonium, ou tout autre composé basique dont les espèces le constituant ne formeront aucun précipité lors de leur addition dans le milieu réactionnel, par combinaison avec une des espèces par ailleurs contenues dans ce milieu, et permettant un contrôle du pH du milieu de précipitation. Un composé basique préféré de l'invention est l'ammoniac, mis en œuvre avantageusement sous forme de solution aqueuse.

La précipitation est réalisée de préférence en milieu aqueux à une température qui n'est pas critique et qui est comprise, avantageusement, entre la température ambiante (15°C - 25°C) et 100°C. Cette précipitation a lieu sous agitation du milieu de réaction.

Le précipité obtenu peut être séparé du milieu réactionnel par tout moyen convenable, notamment par filtration. Il peut être lavé par exemple avec de l'eau pour éliminer d'éventuelles impuretés.

Le précipité est ensuite remis en dispersion dans l'eau. On ajoute enfin à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité autre que l'acide phosphorique dans une quantité telle que le rapport molaire final PO₄³⁻/terre rare dans la dispersion soit égal à 1. Cette addition se fait sous agitation et, éventuellement, à chaud. On peut effectuer un mûrissement d'une durée comprise entre 15 minutes et 1 heure.

On obtient à l'issue de cette dernière étape la dispersion ou le sol de phosphate de terre rare selon l'invention. Ce sol est stable.

Le procédé de préparation peut aussi être mis en œuvre selon un deuxième mode de réalisation qui est un mode préféré. Ce deuxième mode correspond au procédé décrit dans la demande de brevet EP-A-581622 dont l'enseignement est incorporé ici.

La première étape de ce procédé consiste à introduire, en continu et sous agitation, une première solution de sels d'au moins une terre rare précitée, dans une

seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2; on contrôle au cours de la précipitation le pH du milieu de précipitation à une valeur sensiblement constante et inférieure à 2.

5 Tout ce qui a été dit plus haut dans le cas du premier mode de réalisation pour les paramètres de précipitation et notamment au sujet des sels de terres rare, des ions phosphates (rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare supérieur à 1) et du contrôle du pH s'applique aussi ici.

10 On précisera cependant qu'un certain ordre d'introduction des réactifs doit être respecté, et, plus précisément encore, la solution de sels solubles de la ou des terres rares doit être introduite, progressivement et en continu, dans la solution contenant les ions phosphates. On précisera aussi que la solution contenant les ions phosphates doit présenter initialement (c'est à dire avant le début de l'introduction de la solution de sels de terres rares) un pH inférieur à 2, et de préférence compris entre 1 et 2. Aussi, si la solution utilisée ne présente pas naturellement un tel pH, ce dernier est amené à la

15 valeur convenable désirée soit par ajout d'une base (par exemple de l'ammoniaque, dans le cas d'une solution initiale d'acide phosphorique) soit par ajout d'un acide (par exemple de l'acide nitrique, dans le cas d'une solution initiale de phosphate diammonique).

Par la suite, au cours de l'introduction de la solution contenant la ou les sels de terres rares, le pH du milieu de précipitation diminue progressivement; aussi, pour

20 maintenir le pH du milieu de précipitation à la valeur constante de travail désirée, laquelle doit être inférieure à 2 et de préférence comprise entre 1 et 2, on introduit simultanément dans ce milieu un composé basique.

A l'issue de la réaction, on recueille un précipité qui est traité de la même manière que celle décrite dans le cas du premier mode pour obtenir le sol de l'invention.

25 L'invention concerne aussi une suspension pour polissage comprenant un sol tel que décrit plus haut ou encore un sol tel qu'obtenu par les procédés décrits précédemment. Cette suspension peut être utilisée au polissage du verre, par exemple dans l'industrie de la cristallerie, de la glacerie, du verre plat, des écrans de télévision, des lunettes, ou encore au polissage des matières céramiques ou autres matériaux de

30 type vitreux. Cette suspension peut aussi être utilisée tout particulièrement pour le polissage de type CMP dans l'industrie de l'électronique. Dans ce cas, elle est particulièrement adaptée au polissage des substrats métalliques entrant dans la constitution des microprocesseurs, ces substrats pouvant être en cuivre, en aluminium, en nitrure de titane ou en tungstène.

35 Généralement, de tels suspensions comprennent, outre le composé à propriété abrasive comme le sol de l'invention, des additifs comme un dispersant ou un oxydant.

La première étape de ce procédé consiste à introduire, en continu et sous agitation, une première solution de sels d'au moins une terre rare précitée, dans une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2; on contrôle au cours de la précipitation le pH du milieu de précipitation à une valeur sensiblement constante et inférieure à 2.

Tout ce qui a été dit plus haut dans le cas du premier mode de réalisation pour les paramètres de précipitation et notamment au sujet des sels de terres rare, des ions phosphates (rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare supérieur à 1) et du contrôle du pH s'applique aussi ici.

On précisera cependant qu'un certain ordre d'introduction des réactifs doit être respecté, et, plus précisément encore, la solution de sels solubles de la ou des terres rares doit être introduite, progressivement et en continu, dans la solution contenant les ions phosphates. On précisera aussi que la solution contenant les ions phosphates doit présenter initialement (c'est à dire avant le début de l'introduction de la solution de sels de terres rares) un pH inférieur à 2, et de préférence compris entre 1 et 2. Aussi, si la solution utilisée ne présente pas naturellement un tel pH, ce dernier est amené à la valeur convenable désirée soit par ajout d'une base (par exemple de l'ammoniaque, dans le cas d'une solution initiale d'acide phosphorique) soit par ajout d'un acide (par exemple de l'acide nitrique, dans le cas d'une solution initiale de phosphate diammonique).

Par la suite, au cours de l'introduction de la solution contenant le ou les sels de terres rares, le pH du milieu de précipitation diminue progressivement; aussi, pour maintenir le pH du milieu de précipitation à la valeur constante de travail désirée, laquelle doit être inférieure à 2 et de préférence comprise entre 1 et 2, on introduit simultanément dans ce milieu un composé basique.

A l'issue de la réaction, on recueille un précipité qui est traité de la même manière que celle décrite dans le cas du premier mode pour obtenir le sol de l'invention.

L'invention concerne aussi une suspension pour polissage comprenant un sol tel que décrit plus haut ou encore un sol tel qu'obtenu par les procédés décrits précédemment. Cette suspension peut être utilisée au polissage du verre, par exemple dans l'industrie de la cristallerie, de la glacerie, du verre plat, des écrans de télévision, des lunettes, ou encore au polissage des matières céramiques ou autres matériaux de type vitreux. Cette suspension peut aussi être utilisée tout particulièrement pour le polissage de type CMP dans l'industrie de l'électronique. Dans ce cas, elle est particulièrement adaptée au polissage des substrats métalliques entrant dans la constitution des microprocesseurs, ces substrats pouvant être en cuivre, en aluminium, en nitrure de titane ou en tungstène.

Généralement, de tels suspensions comprennent, outre le composé à propriété abrasive comme le sol de l'invention, des additifs comme un dispersant ou un oxydant.

Le sol de l'invention peut être utilisé aussi sur un substrat en tant qu'agent anticorrosion, par exemple sur des substrats métalliques et notamment des substrats en acier.

5 L'état du substrat avant le traitement ne nécessite pas d'intervention particulière, si ce n'est les traitements classiques de dégraissage et de nettoyage. Les substrats peuvent être ou non pré-oxydés.

Le dépôt sur le substrat peut être réalisé directement à partir du sol en utilisant des techniques classiques de revêtement du type trempage ou pulvérisation par exemple.

10 Le substrat doit être ensuite traité thermiquement afin d'éliminer l'eau notamment. Le traitement thermique se fait généralement à une température d'au plus 600°C. Cette température peut être plus basse, par exemple d'au plus 400°C, en fonction de la nature des substrats.

Le sol de l'invention peut être utilisé enfin comme agent anti-UV, par exemple dans les plastiques.

15 Des exemples non limitatifs vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'un sol de phosphate de cérium selon l'invention.

20 On part d'une solution d'acide phosphorique à 2mol/l, chauffée à 60°C et préneutralisée à un pH de 1,5 par de l'ammoniaque à 6mol/l. On y ajoute en continu et en une heure une solution de nitrate de cérium à 2mol/l. La quantité de solution est déterminée pour avoir un rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare de 1,1. Le pH du milieu réactionnel est régulé à 1,5 par addition d'ammoniaque de concentration de 6mol/l. La
25 concentration finale en phosphate de cérium précipité est de 0,75mol/l.

On mûrit le mélange réactionnel 30 minutes à 60°C. On filtre puis on lave à l'eau froide. On sèche sur un Buchner pendant 15 minutes.

30 Le phosphate humide obtenu présente un excès d'ions PO_4^{3-} de $0,6 \cdot 10^{-3}$ mole/g. 4,5kg de ce phosphate sont dispersés dans 30l d'eau permutée, puis après agitation, on rajoute 974g d'acétate de cérium de façon que le rapport PO_4^{3-} /Ce soit ramené à 1.

On laisse mûrir le mélange 30 minutes à température ambiante.

La concentration finale du sol est de 100g/l en phosphate de cérium, le pH est de 4,8.

35 L'analyse par microscopie MET montre que le phosphate se présente sous forme de particules constituées de cristaux aciculaires d longueur allant jusqu'à 170nm et de largeur comprise entre 5 et 20nm.

EXEMPLE 2

On procède comme dans l'exemple 1 jusqu'à l'obtention d'un phosphate de cérium humide présentant un excès d'ions PO_4^{3-} de $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole/g de phosphate de cérium humide par rapport à la stoechiométrie exacte.

- 5 189g de ce phosphate de cérium sont dispersés dans 1 litre d'eau permutée sous agitation et à 20°C.

On ajoute à cette dispersion à 20°C et sous agitation 55g de nitrate de cérium en solution, de façon que le rapport PO_4^{3-} /terre rare soit ramené à 1.

Le mélange subit un mûrissement de 30min à 20°C.

- 10 La concentration finale de ce sol est de 110g/l en phosphate de cérium et son pH est de 1,4.

EXEMPLE 3

- 15 Cet exemple concerne la préparation d'un sol de phosphate de lanthane selon l'invention.

La précipitation du phosphate de lanthane est identique à celle du phosphate de cérium des exemples précédents. Le phosphate de lanthane humide obtenu présente un excès d'ions PO_4^{3-} de $6,6 \cdot 10^{-4}$ mole/g de phosphate de lanthane humide par rapport à la stoechiométrie exacte.

- 20 170 g de phosphate de lanthane humide sont dispersés dans 1,1 litres d'eau permutée sous agitation et à 20°C.

On ajoute à cette dispersion à 20°C et sous agitation 24 g d'acétate de lanthane $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$, de façon que le rapport PO_4^{3-} /terre rare soit ramené à 1.

Le mélange subit un mûrissement de 30min à 20°C.

- 25 La concentration finale de ce sol est de 100g/l en phosphate de lanthane et son pH est de 4,5.

EXEMPLE 4

- 30 On part d'un phosphate de lanthane humide obtenu comme dans l'exemple 3 mais présentant un excès d'ions PO_4^{3-} de $3,9 \cdot 10^{-3}$ mole/g de phosphate de lanthane humide par rapport à la stoechiométrie exacte.

113,6g de ce phosphate de lanthane sont dispersés dans 0,74 litre d'eau permutée sous agitation et à 20°C.

- 35 On ajoute à cette dispersion à 20°C et sous agitation 26,8g de nitrate d lanthane en solution, de façon que le rapport PO_4^{3-} /terre rare soit ramené à 1.

Le mélange subit un mûrissement de 20min à 20°C.

La concentration finale de ce sol est de 100g/l en phosphate de lanthane et son pH est de 1,36.

EXEMPLE 5

Cet exemple concerne l'utilisation du sol de l'exemple 1 dans le polissage .

Le polissage est effectué sur des substrats (wafers) revêtus de tungstène, de
5 nitrure de titane, de cuivre ou d'aluminium.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Machine LOGITECH PM5 CMP, avec analyse de planéarité sur 4 points;

Force de pression de 2psi ($1,4 \cdot 10^4$ Pa);

Concentration du sol : 1% en poids; débit de sol : 100ml/min;

10 Vitesse du plateau : 33t/min

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

| Substrat | Al | TiN ₂ | Cu | W |
|-------------------------------|------|------------------|------|----|
| Taux d'enlèvement en Å/min | 5200 | 66 | 1410 | 21 |

REVENDECATIONS

- 5 1- Sol caractérisé en ce qu'il comprend :
- une phase aqueuse;
 - des particules d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane;
 - un acide autre que l'acide phosphorique dont les sels de cérium et de lanthane sont
- 10 solubles dans l'eau.
- 2- Sol selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide précité est choisi parmi les acides de pKa d'au moins 3.
- 15 3- Sol selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide précité est choisi parmi l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide propionique.
- 20 4- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un pH d'au moins 4, plus particulièrement compris entre 4 et 6.
- 5- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules de phosphate de terre rare sont constituées de cristaux élémentaires de 5nm à 20nm d'épaisseur et de longueur comprise entre 25nm et 200nm.
- 25 6- Procédé de préparation d'un sol d'un phosphate d'au moins une terre rare choisi parmi le cérium et le lanthane, selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on mélange une solution de sels d'au moins une terre rare précitée avec des ions
- 30 phosphates dans un rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare supérieur à 1 avec contrôle du pH du milieu de réaction à une valeur supérieure à 2;- on procède à un mûrissement du précipité ainsi obtenu si la valeur du pH du milieu de réaction est comprise entre 2 et 6;
- on sépare le précipité du milieu de réaction;

35 - on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité;

 - on ajoute à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité dans une quantité telle que le rapport molaire final PO_4^{3-} /terre rare dans la dispersion soit égal à 1.

REVENDICATIONS

5 1- Sol caractérisé en ce qu'il comprend :

- une phase aqueuse;
 - des particules d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane;
 - un acide autre que l'acide phosphorique dont les sels de cérium et de lanthane sont
- 10 solubles dans l'eau.

2- Sol selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide précité est choisi parmi les acides de pKa d'au moins 3.

15 3- Sol selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide précité est choisi parmi l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide propionique.

20 4- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un pH d'au moins 4, plus particulièrement compris entre 4 et 6.

5- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules de phosphate de terre rare sont constituées de cristaux élémentaires de 5nm à 20nm d'épaisseur et de longueur comprise entre 25nm et 200nm.

25 6- Procédé de préparation d'un sol d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on mélange une solution de sels d'au moins une terre rare précitée avec des ions phosphates dans un rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare supérieur à 1 avec contrôle du pH
- 30 du milieu de réaction à une valeur supérieure à 2;
- on procède à un mûrissement du précipité ainsi obtenu si la valeur du pH du milieu de réaction est comprise entre 2 et 6;
- on sépare le précipité du milieu de réaction;
- on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité;
- 35 - on ajoute à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité dans une quantité telle que le rapport molaire final PO_4^{3-} /terre rare dans la dispersion soit égal à 1.

7- Procédé de préparation d'un sol d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et l'lanthane, selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 - on introduit, en continu et sous agitation, une première solution de sels d'au moins une terre rare précitée, dans une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2, les ions phosphates étant présents dans une quantité telle que le rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare est supérieur à 1;
- on contrôle au cours de la précipitation le pH du milieu de précipitation à une valeur
- 10 sensiblement constante et inférieure à 2;
- on sépare le précipité du milieu de réaction;
- on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité;
- on ajoute à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité dans une quantité telle que le rapport molaire final PO_4^{3-} /terre rare dans
- 15 la dispersion soit égal à 1.

8- Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le contrôle du pH du milieu de précipitation est réalisé par addition d'un composé basique.

- 20 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit composé basique est l'hydroxyde d'ammonium.

- 10- Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que lesdits ions phosphates sont sous forme d'une solution d'un phosphate d'ammonium, plus
- 25 particulièrement le phosphate monoammonique et le phosphate diammonique.

- 11- Suspension pour polissage, caractérisée en ce qu'elle comprend un sol selon l'un des revendications 1 à 5 ou un sol tel qu'obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 10.

30

- 12- Utilisation sur un substrat comme agent anticorrosion d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5 ou d'un sol tel qu'obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 10.

- 35 13- Utilisation comme agent anti-UV d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5 ou d'un sol tel qu'obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 10.

- 7- Procédé de préparation d'un sol d'un phosphate d'au moins une terre rare choisi parmi le cérium et le lanthane, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on introduit, en continu et sous agitation, une première solution de sels d'au moins une terre rare précitée, dans une seconde solution contenant des ions phosphates et
 - 5 présentant un pH initial inférieur à 2, les ions phosphates étant présents dans une quantité telle que le rapport molaire PO_4^{3-} /terre rare est supérieur à 1;
 - on contrôle au cours de la précipitation le pH du milieu de précipitation à une valeur sensiblement constante et inférieure à 2;
 - on sépare le précipité du milieu de réaction;
 - 10 - on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité;
 - on ajoute à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et d l'acide précité dans une quantité telle que le rapport molaire final PO_4^{3-} /terre rare dans la dispersion soit égal à 1.
- 15 8- Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le contrôle du pH du milieu de précipitation est réalisé par addition d'un composé basique.
- 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit composé basique est l'hydroxyde d'ammonium.
- 20 10- Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que lesdits ions phosphates sont sous forme d'une solution d'un phosphate d'ammonium, plus particulièrement le phosphate monoammonique et le phosphate diammonique.
- 25 11- Suspension pour polissage, caractérisée en ce qu'elle comprend un sol selon l'une des revendications 1 à 5 ou un sol tel qu'obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 10.
- 30 12- Utilisation sur un substrat comme agent anticorrosion d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5 ou d'un sol tel qu'obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 10.
- 13- Utilisation comme agent anti-UV d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5 ou d'un sol tel qu'obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 10.